

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-006255

(43)Date of publication of application : 13.01.1984

(51)Int.Cl. C08L 75/12
C08G 18/66
C08K 3/04
// C08G 18/14
C09D 3/72
C09D 5/00
C09D 5/24
C09J 3/16
H01B 1/24

(21)Application number : 57-115784

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.1982

(72)Inventor : OZAKI YUZO
ENDO KOJI
NAKAMURA HIDEO

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE AQUEOUS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. having excellent storage stability and capable of forming an electrically conductive film having excellent gloss and strength, by blending electrically conductive carbon black with an aq. dispersion of a cationic polyurethane.

CONSTITUTION: A polyol such as polyethylene adipate polyol is reacted with a diisocyanate such as diphenylmethane diisocyanate. The resultant NCO-terminated prepolymer is reacted with a chain extender having at least one tertiary amino group and at least two zerewitinoff-active hydrogen groups such as N- methyl-diethanolamine. Then the reaction product is reacted with a quaternizing agent to form a cationic polyurethane. 5W100pts.wt. electrically conductive carbon black is blended with 100pts.wt. aq. dispersion of said polyurethane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-6255

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 75/12
C 08 G 18/66
C 08 K 3/04
// C 08 G 18/14
C 09 D 3/72
5/00
5/24
C 09 J 3/16
H 01 B 1/24

識別記号

CAH

庁内整理番号

7019-4 J
D 7019-4 J
7019-4 J
6516-4 J
M 6516-4 J
D 6516-4 J
7102-4 J
8222-5 E

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 導電性水性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57-115784
⑰ 出 願 昭57(1982)7月2日
⑱ 発 明 者 尾崎雄三
茨木市小川町3番14号
⑲ 発 明 者 遠藤孝司
神戸市兵庫区水木通り6丁目5

番17号

⑳ 発 明 者 中村英雄
茨木市下中条町12番30号
㉑ 出 願 人 東洋ゴム工業株式会社
大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
㉒ 代 理 人 弁理士 田村巖

明 細 書

発明の名称 導電性水性樹脂組成物

特許請求の範囲

- (1) カチオン性ポリウレタン水性分散液に導電性カーボンブラックを配合した導電性水性樹脂組成物。
- (2) カチオン性ポリウレタン水性分散液が、ポリオール、ジオシシアネート、分子中に少なくとも1個の第3級アミノ基と2個以上のツエレピチノフ基性を有する鎖延長剤及び4級化剤から得られたものである請求の範囲第1項に記載の組成物。
- (3) 上記鎖延長剤を予め4級化剤により4級化する請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (4) 上記鎖延長剤をポリウレタン中に共重合させた後、次いで4級化剤により4級化する請求の範囲第2項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は導電性水性樹脂組成物に関する。

導電性カーボンブラックを分散させた溶液タイプのポリウレタンは公知であるが、有機溶媒を使用するために火災の危険、作業環境の悪化等の欠点を有している。また導電性カーボンブラックを水に分散した分散液やポリウレタンの水性分散液はそれぞれ公知であるため、この両者の混合も容易に考えられるが、この場合には得られるエマルジョンの安定性が悪く、放置するとアニオン-アニオン系またはアニオン-ノニオン系の組合せでも凝固したり、部分凝集あるいはチクソトロビク性の強い状態になつたりする。そしてこれに起因して所かる混合物を塗布して得られる被塗物の光沢は悪く、また接着強度も不十分であり、特にカーボンブラック等を配合した場合には接着強度は一層低下する。

本発明は安定性に極めて優れた導電性水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は塗布したときに良好な光沢と十分な皮膜強度を与え、且つ被塗物に優れた導電性を与え、この導電性により電磁波遮蔽効果、帯電防止効果等に優れた水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は優れた接着力を発揮する導電性水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

更に本発明は製造時の混合の際に増粘することなく作業性に優れ、塗布したとき被塗物に静電気を帯電させることのない導電性水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは上記目的達成のために鋭意研究を行つた結果、カチオン性のポリウレタン水性分散液に導電性カーボンブラックを配合することにより該目的が達成されることを見出した。しかしながらアニオン性のポリウレタン水性分散液を用いた場合には製造時の混合の際に著しく増粘したり、被塗物が静電気を帯び、更には剥離強度が低

ることにより得られる。

本発明において上記ポリオールとしては各種のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、その他のポリオールを使用できる。ポリエステルポリオールとしては例えばアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ブラシリン酸等の炭素数4～20の脂肪酸ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを酸成分とし、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の炭素数1～6の脂肪族ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のエーテルグリコール、スピログリコール類、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミンなどをポリオール成分とするポリエステルポリオールあるいはポリカプロラクトンポリオール等を用いることができ、具体例としては例えばポリエチレンアジベートポリオール、ポリブチレンアジベ

ートポリオール等において大きく劣るという結果を得た。本発明は斯かる事実の発見により完成されたものである。

即ち本発明はカチオン性ポリウレタン水性分散液に導電性カーボンブラックを配合した導電性水性樹脂組成物に係る。

本発明の組成物は各種の接着剤あるいは塗料等の分野に用いることができ、例えば帯電防止ベルト用接着剤、プリント回路用接着剤、電波遮蔽用塗料、導電フロア用の接着剤又は塗料等として特に有用である。

また本発明の組成物を連続気泡フォーム、例えば軟質ポリウレタンフォームに含浸することにより導電性フォームを製造することもできる。

本発明のカチオン性ポリウレタンは例えばポリオール、ジイソシアネート、分子中に少なくとも1個の第2級アミノ基と2個以上のツエレピチノフ活性を有する鎖延長剤及び4級化剤を反応させ

トポリオール、ポリエチレンプロピレンアジベートポリオール等のアジベート系ポリオール、テレフタル酸系ポリオール(例、東洋紡績社、商品名バイロンRUX、バイロンRV-200L)、ポリカプロラクトンポリオール(例、ダイセル化学、商品名プラクセル212、プラクセル220)等を例示できる。

またポリエーテルポリオールの具体例としてはポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシテトラノチレンポリオール等を挙げることもできる。

またその他のポリオールとして、ポリカーボネートポリオール(例、西ドイツ、バイエル社、商品名デスモフェン2020E)、ポリブタジエンポリオール(例、日本曹達、商品名G-1000、G-2000、G-3000、出光石油化学、商品名Polybd R-45HT)、ポリペンタジエンポリオール、ヒマシ油系ポリオール等を挙げることもが

できる。

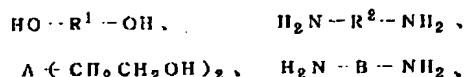
本発明で用いられるジイソシアネートとしては各種のものが例示されるが、例えばジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)等が好適である。これらイソシアネートの1部をブロック剤にてブロックしたものを使用することもできる。

本発明における鎖延長剤としては分子中に少なくとも1個の第3級アミノ基と2個以上のツエレピチノフ活性を有する鎖延長剤が用いられる。

上記における分子中に少なくとも1個の第3級アミノ基と2個以上のツエレピチノフ活性を有する鎖延長剤の例としては、N-メチルジエタノ-

ルアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、ビス-ヒドロキシエチルピペラジン、N-フェニルジエタノールアミン等を挙げることができる。

また本発明では上記鎖延長剤以外に通常の鎖延長剤も使用でき、その好ましいものとして例えば一般式

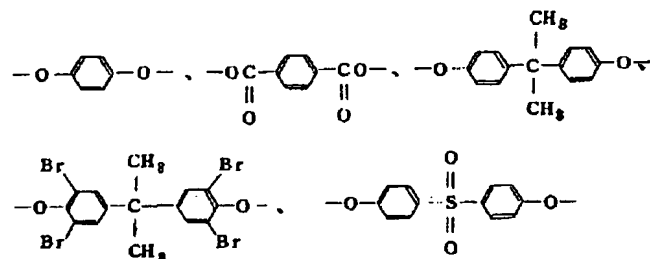


(R^1 は炭素数2~10の直鎖もしくは分枝状のアルキレン基であり、酸素原子により連結されていてもよい。 R^2 は炭素数2~10の直鎖もしくは分枝状のアルキレン基又は脂環基である。A及びBは芳香環を有する基である。)で表わされる脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン、芳香族ジオール、芳香族ジアミン等を挙げることができる。

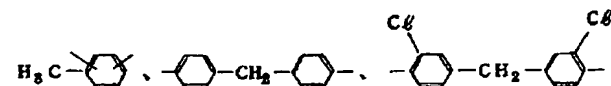
上記脂肪族ジオールの好ましい例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラ

メチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等を、脂肪族ジアミンの具体例としてはエチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。

また上記芳香族ジオールのAとしては例えば



等を例示でき、また芳香族ジアミンのBとしては



等を例示できる。

本発明においてはイオン基に転化することので

きる分子中に少なくとも1個の第3級アミノ基と2個以上のツエレピチノフ活性を有する鎖延長剤を予め4級化剤により4級化し、又は上記鎖延長剤をポリウレタン中に共重合させた後に4級化剤により4級化することにより、得られるポリウレタン水性分散液をカチオン化することができる。

本発明において4級化剤としては例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、臭化エチル、塩化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、その他ベンジルクロライド等の各種のアルキル化剤を用いることができる。

本発明において各成分は目的とする水性分散液に応じて広い範囲から適宜決定すれば良いが、例えばポリオール及び鎖延長剤に含まれている活性水素基とジイソシアネートのNCO基の化学当量比が0.9~1.4、好ましくは0.95~1.1となる範囲で反応させるのが良い。ポリウレタンにおける4級化されたアミノ基の割合は通常ポリマー

当り、0.1ミリ当量/ℓ以上とするのが好ましい。また本発明においてはNCO基と反応しない不活性溶剤は使用可能であり、必要に応じて蒸留回収することができる。更には公知のウレタン化触媒、エマルジョン化の際に発泡抑制するために水性の消泡剤（例、トーレスリコン製、SM-5512等）などを使用することも任意である。

上記溶剤の例としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジオキサン、セロソルブアセテート等のエーテル類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これ等の溶剤は本発明の反応のどの段階で使用しても良い。

本発明のポリウレタン水性分散液は各種の方法で製造でき、例えばワンショット法、プレポリマー法で製造できる。プレポリマー法では例えばポリオール及びジイソシアネートを反応させてNCO

基はエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン水溶液を併用しても良い。

本発明の目的とする導電性水性樹脂組成物は上記のポリウレタン水性分散液に導電性カーボンブラックを配合することにより得られる。導電性カーボンブラックとしては特に限定されず広く各種のものを使用できるが、好適な具体例として例えばケッチェンブラック（日本イーシー社製）、アセチレンブラック等を挙げることができる。カーボンブラックの配合量は重量比でポリマー100部に対して通常約5～100部、好ましくは約10～50部とするのが良く、この範囲内では導電性光沢、皮膜強度、膜厚強度等において優れた結果が得られる。またカーボンブラックを分散させるときには、そのままポリウレタン水性分散液に添加しても良いが、好ましくはカーボンブラックの水性分散液を作成した後、これを添加するのが良

末端プレポリマーを作成し、次いで鎖延長剤を加えて反応させ、更に4級化していない鎖延長剤を用いたときは、次に4級化剤を作用させて、その後得られたポリマーを冷却した後、激しく撹拌しながら水を加え、次いで溶剤を除去すると乳白色のエマルジョンが得られる。この場合、溶剤を除去しながら水を加えても良い。プレポリマー化の反応は通常約60～180℃で行うのが好ましい。また4級化反応は通常約40～100℃で行うのが好ましい。

本発明においては得られたポリウレタン水性分散液に他のエマルジョンをブレンドすることもできる。他のエマルジョンの例としては酢ビ/塩ビコポリマーエマルジョン（例、電気化学工業、商品名 デンカテックス AC-20）、エチレン/酢ビコポリマーエマルジョン（例、電気化学工業、商品名 デンカEVAテックス）等を挙げることができる。また本発明のポリウレタン水性分散液

に、このカーボンブラックの水性分散液を作成する場合、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等を使用するのが好ましい。

本発明においてカチオン性ポリウレタン水溶液とカーボンブラックの混合は公知の種々の攪拌装置により行うことができる。また本発明の導電性水性樹脂エマルジョンには公知の増粘剤、保護コロイド剤、例えばポリビニルピロリドン、ポリウレタン水溶液（BASF社、コラクラール8500）、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、デンプン類、ポリビニルアルコール等を添加して、その増粘及び長期保存安定化を図ることもできる。

斯くして得られた本発明の導電性水性樹脂組成物は、カチオン性ポリウレタンがカーボンブラックの分散効果に優れているため容易に混合分散され、その結果極めて優れた安定性を発揮する。また本発明組成物を塗布して得られる被塗物の表面光沢及び皮膜強度も良好で、且つ元素イオン性を

有しているポリウレタンと導電性カーボンブラックが相乗的に作用して得られた皮膜は優れた導電性を示し、静電気を帯びることがない。しかも本発明組成物は無機物を混合充填しているにも拘らず附着力に優れ、高い剝離強度を示す。また他の利点として本発明の組成物は増粘しないため製造が容易であり、またスプレー等により簡単に塗布することもできる。

以下に本発明の実施例を挙げて説明する。尚、以下部とあるのは重量部を示す。

(1) 導電性カーボンブラック分散液(A)の製造

水90部にコータミン24P(花王アトラス社、カチオン界面活性剤)2部を溶解し、ホモジナイザーで攪拌しながらカーボンブラック(日本イーシー社、ケッチエンブラックEC)10部を添加し、30分間攪拌する。カーボンブラックの濃度が約10wt%の保存安定性に優れた分散液が得られた。

及び(d)成分を加え、窒素雰囲気中、MEK還流下に赤外線吸収スペクトルにてNCOの吸収が検知されなくなるまで反応させる。次いで70℃に冷却後、(e)成分を加え30分攪拌した後、水879gを加えMEKを留去すると、固形分40wt%、粘度120cps/25℃の乳白色のエマルジョン(1)が得られた。

実施例1~4及び比較例1~9

第1表に示すビヒクルエマルジョン及びカーボンブラック(CB)をビーカー中で攪拌することにより導電性水性樹脂組成物を得た。得られた組成物の特性を第2表に示す。

第1表においてエマルジョン(イ)はデンカテックスAC-20(ノニオンタイプ)、エマルジョン(ロ)はデンカEVAテックス(ノニオンタイプ)、エマルジョン(ハ)はインプラニールDLN(バイエル社、ポリウレタンエマルジョン、アニオンタイプ)、エマルジョン(ニ)はテイサンレジンA-

(2) 導電性カーボンブラック分散液(B)の製造

水90部、ベレックスOT-TP(花王アトラス社、アニオン界面活性剤)2部及びカーボンブラック10部を用いて、他は上記と同様にしてカーボンブラックの濃度が約10wt%の保存安定性に優れた分散液を得た。

(3) カチオン性ポリウレタンエマルジョン(1)の製造

(a) ニツポラン 4009(ポリブチレンアジ 150g
ベートジオール 分子量1000、
日本ポリウレタン社製)

(b) MDI 75g

(c) N-メチルジエタノールアミン 10.7g

(d) 1,4-ブタンジオール 5.4g

(e) ジメチル硫酸 11.8g

攪拌装置、温度計、コンデンサー、窒素導入管を備えた1ℓのセパラブルフラスコに(a)及び(b)成分を入れ80℃で1時間反応させる。次にメチルエチルケトン(MEK)504gを入れ、(c)

250(帝國化学産業、ポリアクリル酸エステル系エマルジョン、アニオンタイプ)、カーボンブラック分散液(C)及び(D)はそれぞれフジSPブラック8062及び8091(富士色素社、ケッチエンブラック濃度10wt%のアニオン性分散液)である。

第2表において表面光沢はガラス板上に0.05mm厚のフィルムを作り、東洋精機社製のグロスノーターS-60にて測定した。尚、良好な皮膜を与える分散液について混合液100部に対して水150部を加えて希釈しスプレーでガラス板に塗布することによつても同等のグロスを得ることができた。

第 1 表

	ビヒクルエマルジョン(部)	カーボンブラック(部)
実施例 1	ポリクレタンエマルジョン (I) (100)	分散液(A) (200)
2	" (100)	" (150)
8	" (100)	" (100)
4	" (100)	" (50)
比較例 1	エマルジョン (イ) (100)	" (100)
2	" (100)	分散液 (B) (100)
8	" (100)	分散液 (C) (100)
4	エマルジョン (ロ) (100)	分散液 (A) (100)
6	" (100)	分散液 (D) (100)
6	エマルジョン (ハ) (100)	分散液 (B) (100)
7	" (100)	分散液 (C) (100)
8	エマルジョン (ニ) (100)	分散液 (B) (100)
9	" (100)	分散液 (D) (100)

第 2 表

	ビヒクル/CB (重量比)	フィルム表面 電気抵抗 (Ω)	混合・放置 安定性	皮 状 状 態	表面 光 沢
1	40/20	8	極めて良好	良好	45
2	40/15	20	"	"	50
3	40/10	200	"	"	60
4	40/5	600	"	"	80
1	40/8.8	~400	凝集粒子発生	皮膜形成せず	—
2	"	~600	著しく増粘	"	—
3	"	~600	"	"	—
4	40/7.3	700	凝集して固化	ビビツレ多い	—
5	"	700	"	"	—
6	40/10	1500	著しく増粘	良好	40
7	"	1700	増粘	"	35
8	"	800	チントロビツクに増粘	ビビツレあり	45
9	"	2000	"	"	40

接着性及び帯電性試験

厚さ 0.5 mm の可塑化された塩化ビニールシート上に本発明の実施例及び比較例の組成物を固形分で 150 g/m² 塗布し、これにポリエステル織布を用き、90℃で1時間加熱乾燥した後、120℃で10分間キュアリングを行う。

得られた試料を幅 2.5 cm に裁断し、島津製作所製のオートグラフ IM-100 を用いて、23℃、クロスヘッドスピード 50 mm/min の条件で 180 度の剝離テストを行つた。また幅 5 cm、長さ 30 cm のベルト状の試片を作成し、厚さ 4 mm のポリエチレンシートと擦り合わせて帯電の様子を観察した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	剝離強度	帯電の様子
実施例 1	1.0 (kg/cm)	静電気帯びず
" 2	1.8	"
" 8	1.7	"
" 4	1.9	静電気少し帯びる
ポリクレタンエマルジョン (I) のみ	2.1	静電気強く帯びる
デンカ EVA テックスのみ	1.1	"
比較例 5	0.5	静電気少し帯びる
" 6	0.8	"
" 8	0.5	"

次に第 1 図にカーボンブラックのポリマー 100 部に対する添加量と、剝離強度の関係を、本発明のカチオン化ポリクレタンエマルジョンを用いた場合 (曲線 A) とデンカ EVA テックスを用いた

場合（曲線B）についてそれぞれ示す。第1図から本発明組成物の剝離強度が極めて優れていることが判る。

図面の簡単な説明

第1図はカーボンブラックの量と剝離強度の関係を表わすグラフである。

（以上）

特許出願人 東洋ゴム工業株式会社
代 理 人 弁 理 士 田 村 敏

第 1 図

